

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
24 février 2005 (24.02.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2005/016843 A2**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : **C04B 22/06**

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2004/002098

(22) Date de dépôt international : 6 août 2004 (06.08.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0309755 8 août 2003 (08.08.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
**CHRYSO S.A.S.** [FR/FR]; 19, place de la Résistance,  
F-92446 Issy Les Moulineaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **PEREZ, Jean-Philippe** [FR/FR]; Résidence "Le Molière"- 9bis rue du Champ Rond, F-45000 Orleans (FR). **MAL-BAULT, Olivier** [FR/FR]; 137, rue de la Ferté Alais, F-91820 Boutigny sur Essonne (FR). **MOSQUET, Martin** [FR/FR]; 6, allée du Clos de l'Ardoise, F-45300 Dandonville (FR).

(74) Mandataire : **IXAS CONSEIL**; Gaucherand Michel, 15 rue Emile Zola, F-69002 LYON (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: COLLOIDAL HYDROXIDE AQUEOUS SUSPENSION OF AT LEAST ONE TRANSITION ELEMENT SERVING TO REDUCE CHROME IN CEMENT

(54) Titre : SUSPENSION AQUEUSE COLLOÏDALE D'HYDROXYDE D'AU MOINS UN ELEMENT DE TRANSITION, DESTINEE A LA REDUCTION DE CHROME DANS LE CIMENT

(57) Abstract: The invention relates to a hydroxide aqueous suspension of at least one selected transition element of which the potential oxidation reduction is less than that of the pair  $\text{CrO}_7^{2-}/\text{CrO}_4^{2-}$  (-0.12 V) having a pH between 2 and 11, limits excluded, for reducing the content of chrome VI of cement to a value no greater than 2 ppm. The suspension is characterized in that it contains 0.5 to 80 % by wt. of dry material of hydroxide of at least one transition element with regard to the quantity of water and in that it is stabilized by a hydrosoluble stabilizer. This suspension makes it possible to reduce the content of chrome VI of cements to a value no greater than 2 ppm.

(57) Abrégé : L'invention concerne une suspension aqueuse d'hydroxyde d'au moins un élément de transition sélectionné, dont le potentiel d'oxydo réduction est inférieur à celui du couple  $\text{CrO}_7^{2-}/\text{CrO}_4^{2-}$  (-0.12 V) ayant un pH compris entre 2 et 11, bornes exclues, pour réduire la teneur en chrome VI du ciment à une valeur au plus égale à 2 ppm, qui se caractérise en ce qu'elle comprend de 0,5 à 80% en poids de matière sèche d'hydroxyde d'au moins un élément de transition rapportée à la quantité d'eau et en ce qu'elle est stabilisée par un agent de stabilisation hydrosoluble. Cette suspension permet de réduire la teneur de chrome VI des ciments à une valeur au plus égale à 2 ppm.



**WO 2005/016843 A2**

Suspension aqueuse colloïdale d'hydroxyde d'au moins un élément de transition, destinée à la réduction de chrome dans le ciment

L'invention concerne une suspension aqueuse colloïdale d'hydroxyde d'au moins un élément de transition dont le potentiel d'oxydo-réduction est inférieur à celui du couple  $\text{CrO}_7^{2-}/\text{CrO}_4^{2-}$  (-0.12 V) ayant un pH compris entre 2 et 11, bornes exclues, et contenant moins de 0.02% d'ions solubles d'au moins un élément de transition en solution, suspension destinée à réduire la teneur en chrome VI du ciment à une valeur au plus égale à 2 ppm.

L'invention concerne plus particulièrement une suspension aqueuse d'hydroxyde d'étain ayant un potentiel d'oxydo-réduction de -0.96 V, d'hydroxyde de fer ayant un potentiel d'oxydo-réduction de -0.56 V, d'hydroxyde de manganèse ayant un potentiel d'oxydo-réduction de -0.4 V, mis en œuvre seul ou en mélange, ayant un pH compris entre 2 et 11, bornes exclues, destinée à réduire la teneur de chrome VI du ciment à une valeur au plus égale à 2 ppm, suspension qui est stabilisée au moyen d'un agent de stabilisation.

L'invention concerne aussi l'utilisation de suspensions aqueuses d'hydroxyde d'étain, et/ou d'hydroxyde de fer et/ou d'hydroxyde de manganèse de pH compris entre 2 et 11, bornes exclues, destinées à réduire la teneur de chrome VI du ciment lors du procédé de préparation du ciment pour former un ciment traité dont la teneur en chrome VI a une valeur au plus égale à 2 ppm.

L'invention concerne enfin un procédé de traitement des ciments pour réduire la teneur en chrome VI du ciment à une valeur au plus égale à 2 ppm.

Il est connu que les ciments contiennent des composés de chrome qui, lorsque les ciments sont mélangés avec de l'eau, se présentent sous la forme de chrome VI dissous dans l'eau. Or, le chrome VI soluble dans l'eau des ciments peut être à l'origine de

réactions allergiques pour les personnes qui sont en contact avec des produits contenant des composés hydrosolubles de chrome hexavalents. Le chrome est même suspecté cancérigène pour l'homme. Ainsi, les travailleurs du domaine de la construction amenés à avoir la peau, en général les mains et les bras, en contact régulier avec des mélanges de ciment et d'eau peuvent être susceptibles de contracter un eczéma de contact dû à la teneur trop élevée en chrome VI des ciments.

Il existe dans l'état de la technique des systèmes destinés à réduire les composés hydrosolubles de chrome hexavalents dans les ciments. Il est connu par exemple que l'addition de sulfate ferreux réduit la teneur en chrome dissous dans un mélange ciment-eau. Le sulfate ferreux peut être par exemple ajouté pendant la préparation de mélanges contenant du ciment ou pendant la fabrication du ciment. Le sulfate de fer (II) réduit le  $\text{Cr}^{6+}$  en  $\text{Cr}^{3+}$  qui a une faible solubilité dans les mélanges ciment-eau. Ainsi, la réaction entre les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Cr}^{6+}$  a lieu en milieu aqueux, c'est-à-dire lorsque l'eau est ajoutée au ciment contenant du sulfate de fer(II).

Depuis les années 1970, le cimentier effectue un traitement au sulfate ferreux notamment lors de l'étape de broyage afin de réduire la teneur en chrome VI dans les ciments et combattre ainsi les risques d'eczéma pouvant être contracté par les travailleurs du domaine de la construction en contact régulier avec des mélanges de ciment-eau. Toutefois, ce traitement au sulfate ferreux des ciments permettant de réduire la teneur en chrome VI des ciments traités s'avère peu efficace et présente de nombreux inconvénients.

En effet, il s'avère nécessaire dans la pratique d'utiliser du sulfate de fer sous forme de poudre afin d'obtenir une réduction du chrome (VI) en Chrome (III) avec des ions de fer (II). Or, l'oxygène de l'air peut convertir le fer (II) en fer (III). De ce fait, une attention particulière ainsi que des conditions particulières de mises en œuvre se révèlent indispensables.

D'autres voies de réduction du chrome (VI) ont été développées, comme par exemple la réduction du chrome (VI) par des systèmes organiques tels que des aldéhydes, des composés hétérocycliques tels que, par exemple, la pyridine. Mais l'utilisation de ces systèmes organiques dans la pratique s'est révélée inadaptée pour des raisons économiques liées notamment à la faible stabilité de ces systèmes organiques dans les préparations de ciment ou encore aux quantités à utiliser. Il est par ailleurs connu dans l'état de la technique qu'une solution d'ions solubles  $\text{Sn}^{2+}$  permet de réduire le Chrome VI.

Il n'existe donc pas dans l'état de la technique de suspension aqueuse à base d'hydroxyde d'étain, et/ou d'hydroxyde de fer et/ou d'hydroxyde de manganèse de pH compris entre 2 et 11, bornes exclues, capable de réduire la teneur en chrome VI du ciment, remplissant cumulativement les conditions suivantes :

- une grande stabilité, même en suspension concentrée,
- une viscosité des suspensions constante dans le temps et qui reste faible,
- une viscosité en solution concentrée suffisamment faible de façon à faciliter leur emploi,
- un conditionnement à un pH compris entre 2 et 11, bornes exclues, pour faciliter les stockages, les transports et les conditions de mise en œuvre.

De façon surprenante, il a été trouvé qu'une suspension aqueuse d'hydroxyde d'au moins un élément de transition, en particulier d'hydroxyde d'étain et/ou d'hydroxyde de fer et/ou d'hydroxyde de manganèse ayant un pH compris entre 2 et 11, bornes exclues, réduit la teneur en chrome VI du ciment à une valeur au plus égale à 2ppm et se caractérise en ce qu'elle comprend de 0,5 à 80% en poids de matière sèche d'hydroxyde d'au moins un élément de transition, en particulier d'hydroxyde d'étain, et/ou d'hydroxyde de fer et/ou d'hydroxyde de manganèse par rapport à la quantité d'eau, hydroxyde mis en œuvre seul ou en mélange et en ce qu'elle est stabilisée par un agent de stabilisation hydrosoluble.

Dès lors, la présente invention a aussi pour objet l'utilisation de ces suspensions aqueuses d'hydroxyde d'étain, et/ou d'hydroxyde de fer et/ou d'hydroxyde de manganèse de pH compris entre 2 et 11, bornes exclues, destinées à réduire la teneur de chrome VI du ciment pour produire des ciments dont la teneur en chrome VI est au plus égale à 2 ppm, appelés ci-après ciments traités.

La présente invention a également pour objet un procédé de traitement des ciments pour réduire la teneur de chrome VI du ciment à une valeur au plus égale à 2 ppm, qui est caractérisé en ce qu'on introduit après l'étape de calcination du clinker dans le procédé de fabrication du ciment, une suspension aqueuse d'hydroxyde d'étain, et/ou d'hydroxyde de fer et/ou d'hydroxyde de manganèse ayant un pH compris entre 2 et 11, bornes exclues, suspension telle que définie précédemment, selon l'invention pour fabriquer des ciments dont la teneur en chrome VI est au plus égale à 2 ppm, appelés ci-après ciments traités.

La présente invention a aussi pour objet l'utilisation de ciment traité obtenu selon le procédé de traitement de l'invention et dont la teneur en chrome VI est au plus égale à 2 ppm pour préparer une composition de béton comprenant du ciment traité, de l'eau et les composants usuels.

L'invention concerne enfin des compositions de bétons comprenant du ciment, de l'eau et les composants usuels et étant caractérisées en ce que l'on ajoute au moment du mélange des différents composants une suspension aqueuse d'hydroxyde d'étain de pH compris entre 2 et 11, bornes exclues, telle que définie dans le cadre de l'invention en quantité suffisante pour réduire la teneur de chrome VI soluble à une valeur au plus égale à 2 mg de Cr(VI) par kg de ciment.

Les chromes présentent la caractéristique d'avoir une forte action oxydante. Ainsi, en présence de substances oxydables, le chrome (VI) est réduit en chrome (III). La réaction chimique d'oxydo-

réduction qui décrit ce mécanisme se définit comme le transfert d'électrons entre la forme réduite  $\text{red}_2$  d'un couple redox ( $\text{ox}_2/\text{red}_2$ ) vers la forme oxydée  $\text{ox}_1$  d'un autre couple redox ( $\text{ox}_1/\text{red}_1$ ). Elle ne peut avoir lieu que si le potentiel d'oxydo-réduction du couple  $\text{ox}_1/\text{red}_1$  est supérieur au potentiel d'oxydo-réduction du couple  $\text{ox}_2/\text{red}_2$ .

Lorsque les couples sont classés sur une échelle de potentiel redox, ce transfert obéit à une loi dite loi du gamma (figure 2).

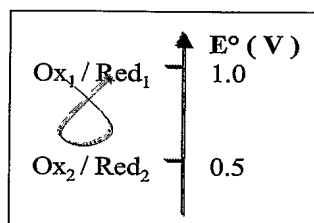
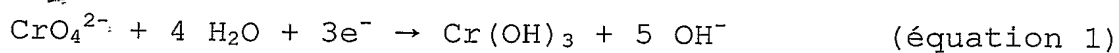


Figure 2 : Loi du gamma

Il convient alors dans le cadre de l'invention de sélectionner les couples redox mis en jeu dans le cas de la réduction du chrome VI dans le ciment. Pour ce faire, il apparaît nécessaire de déterminer sous quelle forme ionique le chrome est présent dans le milieu interstitiel du ciment pour pouvoir sélectionner les couples susceptibles de réduire le Chrome dans le milieu interstitiel du ciment.

Ce milieu interstitiel du ciment présente un pH fortement basique supérieur à 11 et dans un tel milieu, le chrome VI est présent sous la forme  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

Dès lors, le couple d'oxydo-réduction mis en jeu apparaît être  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_3$  et l'équation de réduction associée à ce couple est:



Le potentiel d'oxydo-réduction vérifié du couple  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_3$  est de  $-0.12\text{ V}$  et une réaction d'oxydo-réduction avec un autre couple ox/red ne peut avoir lieu que si cet autre couple ox/red présente un potentiel d'oxydo-réduction inférieur à  $-0.12\text{ V}$ .

Selon l'invention, dans le cas de l'hydroxyde d'étain sélectionné, le couple  $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}/\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}$  possède un potentiel d'oxydo-réduction mesuré de  $-0.96\text{ V}$  inférieur à celui du couple  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_3$  qui est de  $-0.12\text{ V}$ .

Dès lors, le couple ox/red sélectionné répond aux équations d'oxydo-réduction suivantes et le transfert correspondant d'électrons s'opèrent selon la loi gamma précitée (figure 3):

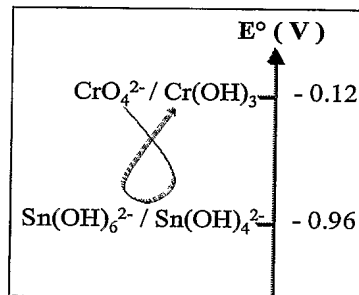
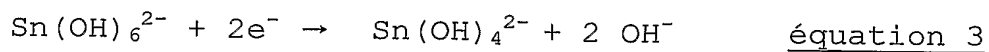
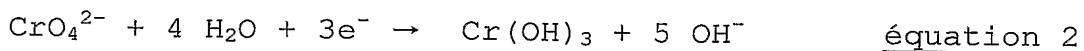
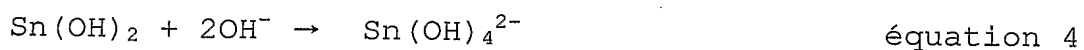


figure 3

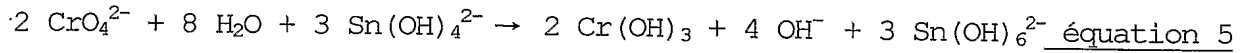


Lors de l'application du couple ox/red, sélectionné dans le milieu interstitiel du ciment, l'hydroxyde d'étain  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  réagit avec les ions hydroxydes du milieu pour former l'ion  $\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}$  selon l'équation 4.



L'ion  $\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}$  est la forme réduite du couple  $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}/\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}$ . Ce couple ox/red possède un potentiel de  $-0.96\text{ V}$ .

Selon la loi du gamma pour les couples  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_3$  et  $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}/\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}$  (figure 3),  $\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}$  réduit l'ion  $\text{CrO}_4^{2-}$  en  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  selon la réaction d'oxydo-réduction suivante (équation 5).



A l'opposé et comme le montre la figure 3 de la loi du gamma pour le couple  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_3$  ( $-0.12\text{V}$ ), la mise en œuvre d'un couple  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$  de potentiel d'oxydo-réduction égal à  $+0.15\text{ V}$ , apparaît ne pas pouvoir être utilisé comme réducteur du Chrome VI dans le milieu interstitiel du ciment : ce couple a en effet un potentiel d'oxydo-réduction supérieur à celui du couple  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_3$  dans l'échelle des potentiels d'oxydo-réduction et dès lors, la réaction d'oxydo-réduction entre  $\text{Sn}^{2+}$  et  $\text{CrO}_4^{2-}$ , espèce présente dans ledit milieu interstitiel du ciment, ne peut avoir lieu comme le révèle la figure 4 ci-après.

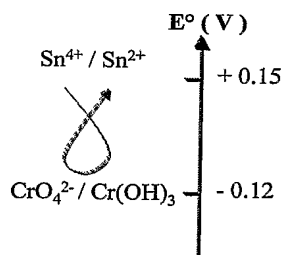


Figure 4

Selon l'invention, dans le cas de l'hydroxyde de fer sélectionné, le couple  $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2$  possède un potentiel d'oxydo-réduction mesuré de  $-0.56\text{ V}$  inférieur à celui du couple  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_3$  qui est de  $-0.12\text{ V}$ .



Dès lors, les équations d'oxydo-réduction sont les suivantes et le transfert correspondant d'électrons s'opèrent selon la loi de gamma (figure 5) suivante:

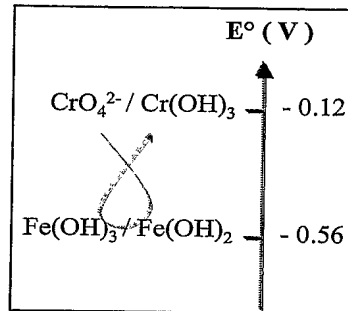
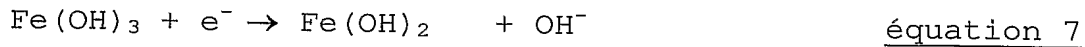
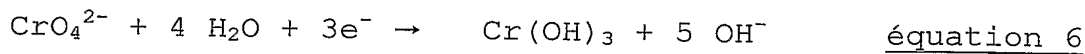
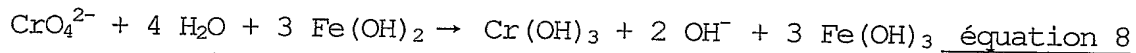


figure 5



Lors de l'application du couple ox/red sélectionné, dans le milieu interstitiel du ciment, le couple  $\text{Fe(OH)}_3/\text{Fe(OH)}_2$ , réduit l'ion  $\text{CrO}_4^{2-}$  en  $\text{Cr(OH)}_3$ , selon la réaction d'oxydo réduction décrite ci-après (équation 8).



Selon l'invention, dans le cas de l'hydroxyde de manganèse sélectionné, le couple  $\text{Mn(OH)}_3/\text{Mn(OH)}_2$  possède un potentiel d'oxydo-réduction mesuré de -0.40 V inférieur à celui du couple  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr(OH)}_3$  qui est égal à -0.12 V.

Dès lors, les équations d'oxydo-réduction sont les suivantes et le transfert correspondant d'électrons s'opèrent selon la loi de gamma (figure 6) :

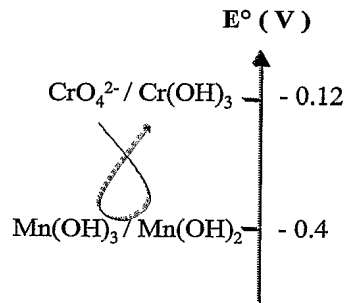
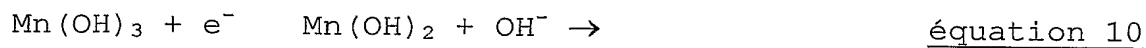
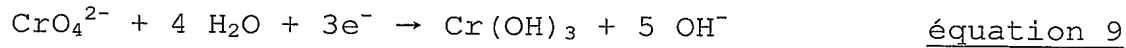
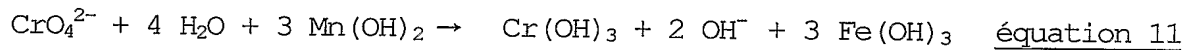


Figure 6



Lors de l'application du couple red/ox sélectionné dans le milieu interstitiel du ciment, l'hydroxyde de manganèse  $\text{Mn}(\text{OH})_3 / \text{Mn}(\text{OH})_2$  réduit l'ion  $\text{CrO}_4^{2-}$  en  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  selon la réaction d'oxydo-réduction suivante (équation 11).



Ainsi, la suspension aqueuse d'hydroxyde d'étain et/ou d'hydroxyde de fer et/ou d'hydroxyde de manganèse de pH compris entre 2 et 11, bornes exclues, selon l'invention est préparée à partir respectivement de composé stanneux, ou de composé ferreux, ou de composé manganeux en présence d'une base forte. Pour ce faire, on peut préparer une suspension d'hydroxyde d'étain de pH compris entre 2 et 11, bornes exclues, à partir d'un composé stanneux de l'hydroxyde de sodium. Parmi les composés stanneux, on peut citer à titre d'exemple, les chlorures d'étain, les sulfates d'étain et les autres composés stanneux couramment utilisés et facilement dissociés en milieu aqueux.

De même, on peut préparer une suspension d'hydroxyde de fer de pH compris entre 2 et 11, bornes exclues, à partir d'un composé ferreux de l'hydroxyde de sodium.

Parmi les composés ferreux, on peut citer à titre d'exemple, les chlorures de fer, les sulfates de fer et les autres composés ferreux couramment utilisés et facilement dissociés en milieu aqueux.

Enfin, on peut préparer une suspension d'hydroxyde de manganèse de pH compris entre 2 et 11, bornes exclues, à partir d'un composé manganeux de l'hydroxyde de sodium. Parmi les composés manganeux, on peut citer à titre d'exemple, les chlorures de manganèse, les sulfates de manganèse et les autres composés ferreux couramment utilisés et facilement dissociés en milieu aqueux.

La suspension aqueuse d'hydroxyde d'étain, et/ou d'hydroxyde de fer et/ou d'hydroxyde de manganèse de pH compris entre 2 et 11, bornes exclues, ainsi obtenue se présente sous la forme d'une suspension colloïdale qui tend à sédimenter. C'est pourquoi une homogénéisation par la stabilisation de la suspension aqueuse colloïdale d'hydroxyde d'étain, et/ou d'hydroxyde de fer et/ou d'hydroxyde de manganèse de pH compris entre 2 et 11, bornes exclues, est pratiquée par la mise en œuvre d'un agent de stabilisation hydrosoluble. Cet agent de stabilisation de ladite suspension se révèle indispensable pour obtenir une suspension aqueuse d'hydroxyde d'étain, et/ou d'hydroxyde de fer et/ou d'hydroxyde de manganèse, de pH compris entre 2 et 11, bornes exclues, destinée à réduire la teneur en chrome VI du ciment à une valeur au plus égale à 2 ppm, comprenant de 0,5 à 80% en poids de matière sèche d'hydroxyde d'étain, et/ou d'hydroxyde de fer et/ou d'hydroxyde de manganèse par rapport à la quantité d'eau, pour que ladite suspension aqueuse soit utilisable à l'échelle industrielle.

Une suspension aqueuse d'hydroxyde d'étain, et/ou d'hydroxyde de fer et/ou d'hydroxyde de manganèse telle que définie selon l'invention peut comprendre préférentiellement de 5 à 70% en poids de matière sèche d'hydroxyde d'étain, et/ou d'hydroxyde de fer et/ou d'hydroxyde de manganèse rapporté à la quantité d'eau, et plus préférentiellement de 10 à 60% en poids de matière sèche

d'hydroxyde d'étain, et/ou d'hydroxyde de fer et/ou d'hydroxyde de manganèse rapporté à la quantité d'eau.

Comme précisé précédemment, la suspension selon l'invention est stabilisée par un agent de stabilisation hydrosoluble.

Par agent hydrosoluble de stabilisation, on entend dans le présent exposé un agent dispersant hydrosoluble de masse molaire inférieure à 100 000 g/mol.

Selon l'invention, l'agent hydrosoluble qui est un agent dispersant, est choisi préférentiellement parmi les polynaphtalène sulfonates, les polyoxyalkylène phosphonates, préférentiellement di-phosphonates et les polycarboxylates polyoxyalkylène de masse molaire inférieure à 100 000 g/mol.

Au titre des polycarboxylates polyoxyalkylène définis comme agents dispersants selon l'invention, on peut citer par exemple, les copolymères de type polycarboxylique obtenus par polymérisation d'un monomère de monoester de polyalkylèneglycol contenant de 2 à 300 molécules d'oxyalkylène avec au moins un monomère choisi parmi les acides monocarboxyliques insaturés tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, et les acides dicarboxyliques insaturés, tel que l'anhydride maléique. A titre d'exemples, on peut citer les copolymères (méth)acrylate ayant une chaîne polyalkylène glycol contenant de 2 à 300 molécules d'oxyalkylène, les copolymères maléate ayant une chaîne polyalkylène glycol contenant de 2 à 300 molécules d'oxyalkylène, plus préférentiellement les copolymères (méth)acrylate ayant une chaîne polyalkylène glycol contenant de 2 à 300 molécules d'oxyalkylène en C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>.

A titre de polyoxyalkylène phosphonates, utilisés en tant qu'agents dispersants selon l'invention, on peut citer préférentiellement les polyoxyéthylène di-phosphonates.

L'introduction d'épaississants dans les suspensions aqueuses pour permettre l'ajustement de leur viscosité est connu de l'état de la

technique. Ainsi, les suspensions aqueuses d'hydroxyde d'étain, et/ou d'hydroxyde de fer et/ou d'hydroxyde de manganèse selon l'invention peuvent éventuellement comprendre un agent épaississant permettant un ajustement de la viscosité.

A titre d'agent épaississant, on peut citer les polymères hydrosolubles de masse molaire supérieure à  $10^6$  g/mol.

A titre d'exemple d'agents épaississants, on peut citer par exemple les gommes xanthane, welan, caroube, guar, les celluloses et leurs dérivés ou les polyéthylènes, les polyacrylates et leurs dérivés de masse molaire supérieure à  $10^6$  g/mol.

Ainsi une suspension aqueuse d'hydroxyde d'étain, et/ou d'hydroxyde de fer et/ou d'hydroxyde de manganèse de pH compris entre 2 et 11, bornes exclues, capable de réduire la teneur en chrome VI du ciment, présente bien cumulativement les critères suivants :

- une grande stabilité, même en solution concentrée,
- une viscosité des suspensions constante dans le temps et qui reste faible,
- une viscosité en solution concentrée suffisamment faible de façon à faciliter leur emploi, et
- un conditionnement à un pH compris entre 2 et 11, bornes exclues, pour faciliter les stockages, les transports et les conditions de mise en œuvre, et de préférence un conditionnement répondant aux normes d'hygiène et de sécurité auxquelles sont confrontées les cimentiers, en particulier à l'égard des aspects liés au caractère corrosif des produits à pH proche de 1.

Dès lors, les suspensions aqueuses d'hydroxyde d'étain, et/ou d'hydroxyde de fer et/ou d'hydroxyde de manganèse de pH compris entre 2 et 11, bornes exclues, destinées à réduire la teneur en chrome VI du ciment selon l'invention peuvent être utilisées pour produire des ciments dont la teneur en chrome VI est au plus égale à 2 ppm.

Le procédé de traitement des ciments mettant en œuvre les suspensions aqueuses d'hydroxyde d'étain de pH compris entre 2 et 11, bornes exclues, selon l'invention est réalisé au cours de l'étape de fabrication du ciment en cimenterie. Ce procédé de traitement consiste en ce que l'on introduit après l'étape de calcination du clinker lors du procédé de fabrication du ciment, une suspension aqueuse d'hydroxyde d'étain, et/ou d'hydroxyde de fer et/ou d'hydroxyde de manganèse ayant un pH compris entre 2 et 11, bornes exclues, de l'invention pour réduire la teneur en chrome VI des ciments à une valeur au plus égale à 2 ppm et ainsi obtenir des ciments dont la teneur en chrome VI est au plus égale à 2 ppm.

**EXEMPLE 1 :**

Une suspension d'hydroxyde d'étain est préparée à partir d'une source d'étain qui peut être du chlorure d'étain ou du sulfate d'étain selon le protocole suivant qui comporte :

- la définition des proportions entre un agent alcalin qui est une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH-N}$ ) et la source d'étain pour transformer cette source d'étain en hydroxyde d'étain  $[\text{Sn}(\text{OH})_2]$  ;
- l'introduction de la source d'étain dans la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium d'une manière lente et régulière, afin d'éviter la dismutation de l'étain.

On observe dès lors :

- l'apparition d'un précipité blanc-jaune de  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  ;
- un phénomène de décantation rapide du  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  précipité révélant qu'une suspension aqueuse dudit  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  ne peut être stable.

Pour créer une suspension stable d'hydroxyde d'étain dans son milieu aqueux de précipitation, on met en œuvre un agent dispersant à partir d'une suspension d'hydroxyde d'étain concentrée à 30% rapportée à la quantité d'eau.

Trois essais ont été faits avec trois agents dispersants ci-après énoncés :

- 1<sup>ier</sup> essai : l'agent dispersant est le polynaphtalène sulfonate ;
- 2<sup>ème</sup> essai : l'agent dispersant est le polyoxyéthylène di-phosphonate ;
- 3<sup>ème</sup> essai : l'agent dispersant est un polycarboxylate de polyoxyéthylène.

Dans chaque essai, la concentration en agent dispersant est de 2% en poids par rapport à la suspension d'hydroxyde d'étain à 30% de concentration.

Dans les trois essais ainsi réalisés, la suspension d'hydroxyde d'étain en résultant manifeste une certaine stabilité puisqu'elle se présente sous un aspect laiteux ; toutefois un début de décantation peut se manifester au-delà de plusieurs heures de repos.

Ces trois suspensions d'hydroxyde d'étain ont alors été traitées par un agent épaississant :

- le premier essai a reçu de la gomme de Xanthane à raison de 0,4% en poids par rapport à la suspension d'hydroxyde de sodium. Après ce traitement, le pH de la suspension traitée est de 2,5 ;

- les essais 2 et 3 ont reçu un mélange de gomme de Xanthane et de polyoxyéthylène de haute masse molaire à raison de 2% en poids dans de l'eau. Après traitement, le pH de la suspension traitée est de 2,5.

Ces trois suspensions de  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ , contenant l'agent dispersant et un agent épaississant, ont révélé une excellente stabilité dans le temps : aucune décantation n'est visible après plusieurs jours de repos.

L'utilisation de telles suspensions de  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  à différentes concentrations permet de réduire de manière significative la concentration en chrome VI dans les ciments.

Les filtrats issus de suspensions de ciment broyé d'une part sans additif et broyé d'autre part en faisant croître la concentration stanneuse ont été analysés par ICP (Inductively Coupled Plasma) après hydratation dans l'eau. Le dosage du chrome total est obtenu par cette technique c'est-à-dire le cumul des ions chrome (VI) et des ions chrome (III), ces derniers étant très peu solubles dans l'eau. Les résultats obtenus sont présentés par la figure 1.

Le ciment non traité présente 10,5 ppm d'ions Chrome VI.

Après traitement du ciment par la suspension de  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  selon l'invention à raison d' au moins 300 ppm de  $\text{Sn}^{2+}$ , la teneur en chrome VI du ciment est strictement inférieure à 2 ppm.

#### **EXEMPLE 2 :**

Une suspension d'hydroxyde d'étain est préparée à partir d'une source d'étain qui peut être du chlorure d'étain ou du sulfate d'étain selon le protocole qui comporte les étapes suivantes:

- la définition des proportions entre un agent alcalin qui est une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH-N}$ ) et la source d'étain pour transformer cette source d'étain en hydroxyde



d'étain  $[\text{Sn}(\text{OH})_2]$  et obtenir une suspension aqueuse d'hydroxyde d'étain chargée à 15% en poids dudit hydroxyde,

- l'introduction de la source d'étain dans la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium d'une manière lente et régulière, afin d'éviter la dismutation de l'étain,
- l'apparition d'un précipité blanc-jaune de  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  ;
- l'apparition d'un phénomène de décantation rapide du  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  précipité révélant qu'une suspension aqueuse dudit  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  ne peut être stable dans l'état,
- la création d'une suspension stable d'hydroxyde d'étain dans son milieu aqueux de précipitation, par la mise en œuvre d'un agent dispersant à partir d'une suspension d'hydroxyde d'étain concentrée à 15% rapportée à la quantité d'eau.

Six essais numérotés 4 à 9 ont été conduits avec :

- le même agent réducteur qui est l'hydroxyde d'étain en suspension dans l'eau
- trois types d'agents dispersants mis en œuvre dans la suspension aqueuse d'hydroxyde d'étain
- trois types d'agents épaississants mis en œuvre dans la suspension aqueuse d'hydroxyde d'étain
- des quantités de suspensions aqueuses d'hydroxyde d'étain exprimées en ppm qui peuvent être différentes selon les essais.

Ces six suspensions de  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ , contenant l'agent dispersant et un agent épaississant, ont révélé une excellente stabilité dans le temps : aucune décantation n'est visible après plusieurs jours de repos.

L'utilisation de telles suspensions de  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  à différentes concentrations permet de réduire de manière drastique la concentration en chrome VI dans les ciments.

Les filtrats issus de suspensions de ciment broyé d'une part sans additif et broyé d'autre part en faisant croître la concentration stanneuse ont été analysés par ICP (Inductively Coupled Plasma) après hydratation dans l'eau. Le dosage du chrome total est obtenu par cette technique c'est-à-dire le cumul des ions chrome (VI) et des ions chrome (III), ces derniers étant très peu solubles dans l'eau. Les conditions opératoires des essais quatre à neuf et les résultats obtenus sont réunis dans le tableau 1 ci-après.

Le ciment non traité présente selon les essais quatre à neuf une quantité d'ions Chrome VI comprise entre 6 et 6,2 ppm.

Après traitement du ciment par les suspensions de  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  selon l'invention à raison d' au moins 300 ppm de  $\text{Sn}^{2+}$ , la teneur en chrome VI du ciment est comprise entre 0,1 et 0,2 ppm et dès lors strictement inférieure à 2 ppm.

Tableau 1:

N° essai	Nature de l'agent réducteur mis en œuvre dans la suspension	Nature du dispersant.	Concentration du dispersant en % en poids	Nature de l'épaississant	Concentration de l'épaississant en % en poids	Stabilité suspension	Teneur Cr VI du ciment avant traitement en ppm	Quantité suspension introduite dans ciment en ppm	Teneur Cr VI du ciment après traitement en ppm
4	Hydroxyde d'étain à 15%	Polyacrylate	1.4	Gomme Xanthane + Polyoxyéthylène	2 %	Bonne	6	3000	0.1
5	Hydroxyde d'étain à 15%	Polyphosphonate	1.4	Gomme Xanthane + Polyoxyéthylène	2 %	Bonne	6	3000	0.2
6	Hydroxyde d'étain à 15%	Polycarboxylate de polyoxyéthylène	1.4	Gomme Xanthane	0.4 %	Très bonne	6.2	3000	0.1
7	Hydroxyde d'étain à 15%	Polycarboxylate de polyoxyéthylène	1.4	Gomme Guar Tylose	0.3 % 0.2 %	Très bonne	6.2	3000	0.1
8	Hydroxyde d'étain à 15%	Polycarboxylate de polyoxyéthylène	1.4	Gomme Xanthane	0.4 %	Très bonne	6.1	2000	0.1
9	Hydroxyde d'étain à 15%	Polycarboxylate de polyoxyéthylène	1.4	Gomme Xanthane	0.4 %	Très bonne	6.1	1500	0.2

Ainsi le traitement du ciment selon l'invention apparaît particulièrement efficace puisque la teneur en Chrome VI après traitement qui est comprise entre 0,1 et 0,2 ppm apparaît être toujours très inférieure à la limite supérieure imposée de 2 ppm.

**Exemple 3 :**

Des suspensions aqueuses d'hydroxyde d'étain, de fer et de manganèse ont été préparées à partir de sources de ces divers éléments qui peuvent être des sels tels que des chlorures, des sulfates et autres sels, en suivant le protocole de préparation comportant les étapes suivantes :

- la définition des proportions entre un agent alcalin qui est une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH-N) et la source d'étain, de fer, de manganèse pour transformer ces sources en hydroxyde d'étain, de fer et de manganèse ;
- l'introduction de la source d'étain, de fer et de manganèse dans la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium d'une manière lente et régulière, afin d'éviter en particulier la dismutation de l'élément mis en œuvre,
- l'apparition d'un précipité,
- l'apparition d'un phénomène de décantation rapide de l'hydroxyde précipité révélant que les suspensions aqueuses d'hydroxyde ne sont pas stables.

La création d'une suspension stable d'hydroxyde d'étain, de fer et de manganèse dans le milieu aqueux de précipitation, par la mise en œuvre d'un agent dispersant à partir d'une suspension d'hydroxyde concentrée à 10%, 15% ou 20% rapportée à la quantité d'eau.

Trois essais numérotés 10, 11 et 12 ont été conduits avec:

- des agents réducteurs différents qui sont un mélange d'hydroxyde d'étain et d'hydroxyde de fer, de l'hydroxyde de fer seul et de l'hydroxyde de manganèse seul,
- le même type d'agent dispersant,
- le même type d'agent épaississant,
- des quantités de suspensions aqueuses d'hydroxyde exprimées en ppm qui sont identiques pour ces trois essais.

Ces trois suspensions d'agents réducteurs du Cr VI contenant un agent dispersant et un agent épaississant, ont révélé une excellente stabilité dans le temps : aucune décantation n'est visible après plusieurs jours de repos.

L'utilisation de ces suspensions à différentes concentrations permet de réduire de manière significative la concentration en chrome VI dans les ciments.

Les filtrats issus de suspensions de ciment broyé d'une part sans additif et broyé d'autre part en présence de l'agent réducteur ont été analysés par ICP (Inductively Coupled Plasma) après hydratation dans l'eau. Le dosage du chrome total est obtenu par cette technique c'est-à-dire le cumul des ions chrome (VI) et des ions chrome (III), ces derniers étant très peu solubles dans l'eau. Les conditions opératoires des essais 10, 11 et 12 et les résultats obtenus sont présentés par le tableau 2 ci-après.

Le ciment non traité présente selon les essais entre 6,1 et 6,2 ppm d'ions Chrome VI.

Après traitement du ciment par la suspension d'agents réducteurs selon l'invention, la teneur en chrome VI du ciment est comprise entre 0,1 et 1,2 ppm selon l'essai considéré et est dès lors, strictement inférieure à la limite supérieure fixée à 2 ppm à ne pas dépasser.

Tableau 2:

N° essais	Nature de l'agent réducteur mis en œuvre dans la suspension	Nature du dispersant	Concentration du dispersant en % en poids	Nature de l'épaississant	Concentration de l'épaississant en % en poids	Stabilité suspension	Teneur Cr VI du ciment avant traitement en ppm	Quantité suspension introduite dans ciment en ppm	Teneur Cr VI du ciment après traitement en ppm
10	Hydroxyde d'étain à 10% Hydroxyde fer 20%	Polycarboxylate de polyoxyéthylène	1.4	Gomme Xanthane	0.4 %	Bonne	6.2	3000	0.1
11	Hydroxyde de fer à 20%	Polycarboxylate de polyoxyéthylène	1.4	Gomme Xanthane	0.4 %	Très bonne	6.1	3000	0.1
12	Hydroxyde de manganèse à 15%	Polycarboxylate de polyoxyéthylène	1.4	Gomme Xanthane	0.4 %	Très bonne	6.1	3000	1.2

5 Ainsi le traitement du ciment selon l'invention apparaît particulièrement efficace puisque la teneur en Chrome VI après traitement qui est comprise entre 0,1 et 1,2 ppm apparaît être toujours inférieure à la limite supérieure imposée de 2 ppm.

**REVENDICATIONS**

1. Suspension aqueuse d'hydroxyde d'au moins un élément de transition sélectionné, dont le potentiel d'oxydo-réduction est inférieur à celui du couple  $\text{CrO}_7^{2-}/\text{CrO}_4^{2-}$  (-0.12 V) ayant un pH compris entre 2 et 11, bornes exclues, pour réduire la teneur en chrome VI du ciment à une valeur au plus égale à 2 ppm, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0,5 à 80% en poids de matière sèche d'hydroxyde d'au moins un élément de transition rapporté à la quantité d'eau et en ce qu'elle est stabilisée par un agent de stabilisation hydrosoluble.
2. Suspension aqueuse d'hydroxyde d'au moins un élément de transition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend préférentiellement de 5 à 70 % en poids de matière sèche d'hydroxyde d'au moins un élément de transition rapporté à la quantité d'eau, et plus préférentiellement de 10 à 60% en poids de matière sèche d'hydroxyde d'au moins un élément de transition rapporté à la quantité d'eau.
3. Suspension aqueuse d'hydroxyde d'au moins un élément de transition selon l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que les hydroxydes des éléments de transition sont choisis dans le groupe formé par l'hydroxyde d'étain, l'hydroxyde de fer et l'hydroxyde de manganèse, pris seul ou en mélange.
4. Suspension aqueuse d'hydroxyde d'au moins un élément de transition selon l'une quelconque des revendications antérieures, caractérisée en ce que l'agent de stabilisation hydrosoluble est un agent dispersant de masse molaire inférieure à 100 000 g/mol.
5. Suspension aqueuse d'hydroxyde d'au moins un élément de transition selon la revendication 4, caractérisée en ce que l'agent dispersant est choisi dans le groupe constitué par les

polynaphtalène sulfonates, les polyoxyalkylène di-phosphonates et les polycarboxylates polyoxyalkylène.

6. Suspension aqueuse d'hydroxyde d'au moins un élément de transition selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'agent dispersant est choisi parmi les polynaphtalène sulfonates de masse molaire inférieure à 100 000 g/mol.
7. Suspension aqueuse d'hydroxyde d'au moins un élément de transition selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'agent dispersant est choisi parmi les copolymères de type polycarboxylique obtenus par polymérisation d'un monomère de monoester de polyalkylèneglycol contenant de 2 à 300 molécules d'oxyalkylène avec au moins un monomère choisi parmi les acides monocarboxyliques insaturés et les acides dicarboxyliques insaturés.
8. Suspension aqueuse d'hydroxyde d'au moins un élément de transition selon la revendication 7, caractérisée en ce que l'agent dispersant est choisi parmi les copolymères (méth)acrylate ayant une chaîne polyoxyalkylène polyalkylène glycol contenant de 2 à 300 molécules d'oxyalkylène.
9. Suspension aqueuse d'hydroxyde d'au moins un élément de transition selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'agent dispersant est choisi parmi les polyoxyalkylène di-phosphonates, et préférentiellement les polyoxyéthylène di-phosphonates.
10. Suspension aqueuse d'hydroxyde d'au moins un élément de transition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un agent d'ajustement de la viscosité de ladite suspension.
11. Suspension aqueuse d'hydroxyde d'au moins un élément de transition selon la revendication 10, caractérisée en ce que



l'agent d'ajustement de la viscosité est choisi parmi les polymères hydrosolubles de masse molaire supérieure à  $10^6$  g/mol.

12. Suspension aqueuse d'hydroxyde d'au moins un élément de transition selon la revendication 11, caractérisée en ce que l'agent d'ajustement de la viscosité est choisi dans le groupe constitué par les gommes xanthane, welan, caroube, guar, les celluloses et leurs dérivés.
13. Suspension aqueuse d'hydroxyde d'au moins un élément de transition selon la revendication 11, caractérisée en ce que l'agent d'ajustement de la viscosité est un polymère hydrosoluble de masse molaire supérieure à  $10^6$  g/mol choisi parmi les polyéthylènes, les polyacrylates et leurs dérivés.
14. Suspension aqueuse d'hydroxyde d'au moins un élément de transition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente un pH exactement compris entre 2 et 11, bornes exclues.
15. Utilisation de suspensions aqueuses d'hydroxyde d'au moins un élément de transition de pH compris entre 2 et 11, bornes exclues, destinées à réduire la teneur en chrome VI du ciment selon la revendication 1 pour produire des ciments dont la teneur en chrome VI est au plus égale à 2 ppm.
16. Procédé de traitement des ciments, caractérisée en ce qu'on introduit après l'étape de calcination du clinker lors du procédé de préparation du ciment une suspension aqueuse d'hydroxyde d'au moins un élément de transition ayant un pH compris entre 2 et 11, bornes exclues, telle que définie dans la revendication 1 pour réduire la teneur en chrome VI des ciments à une valeur au plus égale à 2 ppm et obtenir des ciments dont la teneur en chrome VI est au plus égale à 2 ppm.
17. Utilisation de ciment obtenu par le procédé de traitement des ciments selon la revendication 11 et dont la teneur en chrome VI

est au plus égale à 2 ppm pour préparer une composition de béton comprenant du ciment traité, de l'eau et les composants usuels.

18. Compositions de bétons comprenant du ciment, de l'eau et les composants usuels caractérisées en ce que l'on ajoute au moment du mélange des différents composants une suspension aqueuse d'hydroxyde d'au moins un élément de transition, de pH compris entre 2 et 11, bornes exclues, telle que définie dans la revendication 1 en quantité suffisante pour réduire la teneur en chrome VI soluble à une valeur au plus égale à 2 ppm de Cr(VI).

1/1

Figure 1Dosage Or-VI : Ciment de France